

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

J3

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209244  
(43)Date of publication of application : 03.08.1999

---

(51)Int.Cl.

A61K 7/043  
// C08L101/00

---

(21)Application number : 10-013963

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 27.01.1998

(72)Inventor : HIDAKA YOSHIKI  
TSUTSUMI TAKEHIRO  
SAWADA MICHITAKA  
SUGAWARA SUSUMU

---

**(54) WATER-BASED NAIL POLISH**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a water-based nail polish giving a peeled state similar to an organic solvent-based nail polish and having good adhesivity of the coating film, peeling resistance and film-forming property.

**SOLUTION:** This water-based nail polish contains a blended emulsion comprising (a) an aqueous polymer emulsion having film-forming property at a temp. of &le;25 C and produced by polymerizing one or more kinds of monomers having polymerizable double bond and (b) an aqueous polymer emulsion free from film-forming property at a temp. of &le;25 C. The sum of the polymer emulsions (a) and (b) is 1-80 wt.% on solid basis and the compounding ratio of the polymer emulsion (b) to the polymer emulsion (a) is 1-50 wt.% on solid basis.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209244

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

(51)Int.Cl.  
A 61 K 7/043  
// C 08 L 101/00

識別記号

F I  
A 61 K 7/043  
C 08 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平10-13963

(22)出願日 平成10年(1998)1月27日

(71)出願人 000000918  
花王株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 日▲高▼ 由季  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 堤 武弘  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 潤田 道隆  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74)代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系美爪料

(57)【要約】

【課題】 有機溶剤系美爪料のような剥離状態であり、かつ良好な塗膜の密着性、耐剥がれ性、成膜性を有する水系美爪料の提供。

【解決手段】 重合可能な2重結合を有する单量体の1種又は2種以上を重合してなる、25°C以下で成膜性の水性ポリマーEマルジョン(a)と、25°C以下で非成膜性の水性ポリマーEマルジョン(b)とのブレンドEマルジョンを含有し、ポリマーEマルジョン(a)と(b)との合計含有量が固形分換算で1~80重量%であり、ポリマーEマルジョン(a)に対するポリマーEマルジョン(b)の配合割合が、固形分換算で1~50重量%である水系美爪料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重合可能な2重結合を有する単量体の1種又は2種以上を重合してなる、25°C以下で成膜性の水性ポリマーエマルジョン(a)の1種又は2種以上と、25°C以下で非成膜性の水性ポリマーエマルジョン(b)の1種又は2種以上のブレンドエマルジョンを含有し、ポリマーエマルジョン(a)と(b)との合計含有量が固形分換算で1~80重量%であり、ポリマーエマルジョン(a)に対するポリマーエマルジョン(b)の配合割合が、固形分換算で1~50重量%であることを特徴とする水系美爪料。

【請求項2】ポリマーエマルジョン(b)が、ガラス転移温度が25°Cより高く、重量平均分子量10000以上である請求項1記載の水系美爪料。

【請求項3】ポリマーエマルジョン(b)が架橋ポリマーからなるエマルジョンである請求項1記載の水系美爪料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水系美爪料に関し、詳しくは優れた密着性、高い皮膜強度を有し、耐水性に優れ、耐剥がれ性を向上させた水系美爪料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、美爪料には油溶性の成膜性ポリマーまたはポリマー粒子の水分散体（以下、ポリマーエマルジョンと表現する）が配合されている。しかし美爪料中に水性ポリマーを配合した場合には耐水性が劣ることから、該美爪料は水によりとれやすく、一方油溶性ポリマーを配合した場合には、有機溶剤を使用することが必須となるため、該美爪料は二枚爪、爪の白化の原因となりやすい。

【0003】これらの欠点を解決するために、従来よりポリマーエマルジョンを含有する美爪料が提案されている。例えば、特願昭54-28836号公報、特開昭54-52736号公報、特開昭56-131513号公報、特開昭57-56410号公報にはアクリル系水性ポリマーエマルジョンからなる美爪料が開示されているが、艶、成膜性、耐水性、密着性等において未だ満足のいくものではない。

【0004】また、特開平6-80537号公報には、重合可能な2重結合を有する単量体を可塑剤又は成膜助

剤存在下で重合してなるポリマーエマルジョンを含有する美爪料が開示されている。しかし基本的に25°C以下で成膜性を有する水性ポリマーエマルジョンのみから構成されているため、物性制御が困難であった。そのため、有機溶剤系美爪料のような爪先端から薄く削れていく物性をもたせることがむずかしく、剥離面積には大差がないものの剥離界面が鮮明で、剥離部が目立つという問題があった。

【0005】そこで本発明の目的は、有機溶剤系美爪料のような剥離状態であり、かつ良好な塗膜の密着性、耐剥がれ性、成膜性を有する水系美爪料を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、25°C以下で成膜性の水性ポリマーエマルジョンと25°C以下で非成膜性の水性エマルジョンとのブレンドエマルジョンを用いることにより、皮膜物性の制御が容易となり、有機溶剤系美爪料のような爪先端から薄く削れていく物性をもたせることが可能となることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、重合可能な2重結合を有する単量体の1種又は2種以上を重合してなる、25°C以下で成膜性の水性ポリマーエマルジョン(a)の1種又は2種以上と、25°C以下で非成膜性の水性ポリマーエマルジョン(b)の1種又は2種以上のブレンドエマルジョンを含有し、ポリマーエマルジョン(a)に対するポリマーエマルジョン(b)の配合割合が、固形分換算で1~50重量%であることを特徴とする水系美爪料を提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0009】本発明において、「ポリマーエマルジョン」とは、ポリマー微粒子の水分散体のことをいう。また、本発明において用いられるポリマーの「ガラス転移温度(Tg)」は、下記の式(1)から導くことができるものである。なお、式中の温度は絶対温度単位(°K)である。

## 【0010】

## 【数1】

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} + \dots \quad (1)$$

【0011】〔式中、Tg<sub>1</sub>、Tg<sub>2</sub>、…は組成各モノマーの単独重合体のTg(°K)を示し、W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>…は各組成成分の重量分率を示す。〕

本発明におけるポリマーエマルジョン(a)及び(b)を構成する重合可能な2重結合を有する単量体としては、親

水性単量体、疎水性単量体のいずれでもよく、親水性単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシルアクリレー

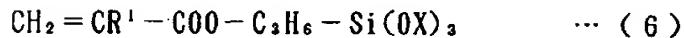
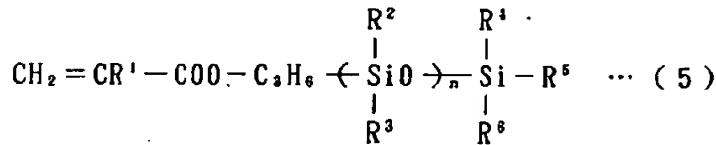
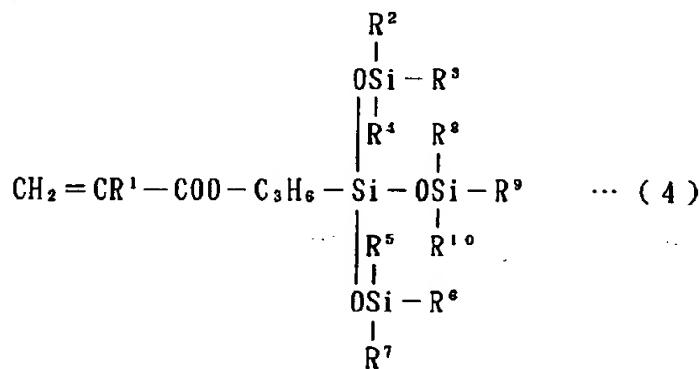
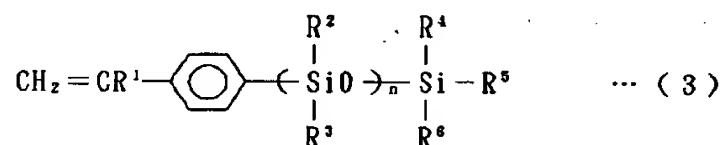
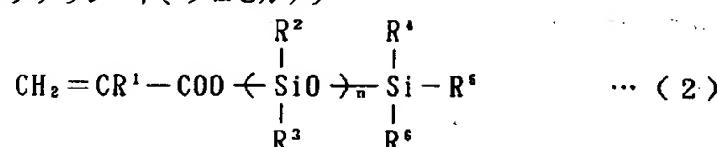
ト、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等のヒドロキシ基又はグリシジル基含有エチレン性单量体：アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ダイアセトンアクリルアミド等のエチレン性アミド：アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N,N-トリメチルアミノエチルアクリレート、N,N-トリメチルアミノエチルメタクリレート等のエチレン性アミン又はその塩などが挙げられる。

【0012】また、疎水性单量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、アルキルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族モノ及びジビニル化合物：メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルア

リレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、パーフルオロオクチルメタクリレート、パーフルオロオクチルアクリレート等のフッ素系单量体；下記の一般式(2)～(6)で表わされるようなシリコーンマクロモノマーなどが挙げられる。

【0013】

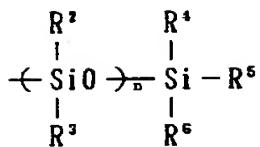
【化1】



【0014】【上記式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>10</sup>はそれぞれ低級アルキル基、低級アルコキシ基又はフェニル基を示し、Xは下記式：

【0015】

【化2】



【0016】で表わされる基を示し、nは1~500の数を示す】

ポリマー-エマルジョン(b)の場合には、上記重合性单量体以外に、分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不饱和基を有する化合物（以下架橋性单量体と称す）を共重合してもよい。使用される架橋性单量体の具体例としては、多価アルコールの重合性不饱和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不饱和アルコールエステル、および2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物などがあり、具体例としてはエチレングリコールアクリレート、エチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトルジメタクリレート、ペンタエリスリトルトリメタクリレート、ペンタエリスリトルテトラメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、トリアルシアヌレート、トリアルリソシアヌレート、トリアルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0017】ポリマー-エマルジョン(a)及び(b)のいずれの場合にもこれらの单量体は1種のみを使用しても、また2種以上を組み合わせて使用しても良いが、親水性单量体が0~30重量%、疎水性单量体が70~100重量%の組み合わせを用いるのが好ましく、親水性单量体が0~15重量%、疎水性单量体が85~100重量%の組み合わせを用いるのが特に好ましい。

【0018】またポリマー-エマルジョン(b)については、上記式(1)で表される計算式から求められるガラ

ス転移温度が25°Cより高く、重量平均分子量10000以上であるポリマー-エマルジョンか、架橋ポリマー-エマルジョンであることが好ましい。

【0019】さらに本発明において、ポリマー-エマルジョン(a)は25°C以下で成膜性を持たせる目的で、可塑剤の後添加又は可塑剤の存在下で重合することが好ましい。ポリマー-エマルジョン(b)の場合にも25°C以下で非成膜性を阻害しない量であれば、可塑剤の後添加又は可塑剤存在下で重合してもよい。

【0020】本発明に使用される可塑剤の具体例としては、フタル酸ジエステル類、アジピン酸ジエステル類、コハク酸ジエステル類、セバシン酸ジエステル類、アビエチン酸エステル類、カプリル酸エステル、カプロン酸エステル、酢酸エステル、エナント酸エステル、ミリスチン酸エステル、クエン酸エステル等のエステル類；スクロースベンゾエート等の安息香酸エステル；ジエチルベンゼンなどが挙げられる。

【0021】可塑剤の添加量は、ポリマー-エマルジョン(a)及び(b)のいずれの場合にも、重合安定性、貯蔵安定性、塗膜の耐水性、耐久性などの点で、ポリマー-エマルジョンを構成する单量体100重量部に対し1~50重量部が好ましく、5~30重量部がさらに好ましい。

【0022】本発明において、ポリマー-エマルジョン(a)及び(b)を製造する際に用いられる重合開始剤としては、特に限定されないが、クメンハイドロパー-オキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパー-オキサイド、パラメンタンハイドロパー-オキサイドなどのハイドロパー-オキサイド類、ベンゾイルパー-オキサイド、ラウロイルパー-オキサイド等のパー-オキサイド類及びアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物類などの有機系重合開始剤、並びに過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩などの無機系重合開始剤などが挙げられる。また、重亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸及びその塩等の還元剤を重合開始剤と組合せて用いる、いわゆるレドックス系重合開始剤も使用することができる。

【0023】また、上記重合時には、分散安定化のため界面活性剤を添加することが好ましい。使用される界面活性剤には特に制限はなく、一般のアニオン系、カチオン系又はノニオン系界面活性剤が挙げられる。また、アニオン系とノニオン系の組合せ、カチオン系とノニオン系の組合せ等のように2種以上を併用してもよい。

【0024】ノニオン系界面活性剤としては、例えはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー等、アニオン系界面活性剤としては、例えはアルキルベンゼンスルホネット、アルキルナフタレンスルホネット、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェート等が挙げられる。またカチオン系界面活性剤と

しては、脂肪族炭化水素基を有する第1級、第2級、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0025】界面活性剤の添加量は、ポリマーエマルジョンを構成する単量体 100重量部に対し 5重量部以下が好ましく、3重量部以下がさらに好ましい。5重量部を超えると被膜物性及び密着性が劣化する。

【0026】上記重合時には、さらに重合連鎖移動剤を添加してもよい。使用される重合連鎖移動剤の具体例としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクリレイン、メタクリレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジベンテン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー (2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量部以上のものが好ましい)、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を組合せて使用してもよい。

【0027】本発明係わるポリマーエマルジョン(a)及び(b)は、上記単量体及びその他の成分を用い、例えば乳化重合、溶液重合、バルク重合、沈澱重合、無乳化重合等の公知の方法により製造することができる。重合により得られるポリマーエマルジョンの重量平均分子量は、ポリマーエマルジョン(a)の場合200,000以下が好ましく、10,000~100,000がさらに好ましい。ポリマーエマルジョン(b)の場合にはこの限りではない。

【0028】本発明の水系美爪料は、上記のようにして得られるポリマーエマルジョン(a)と(b)とのブレンドエマルジョンを含有するが、ポリマーエマルジョン(a)に対するポリマーエマルジョン(b)の配合割合は、固形分換算で1~50重量%が好ましく、10~40重量%が更に好ましい。ポリマーエマルジョン(b)の割合が1重量%未満であると皮膜物性に対する効果が得られず、50重量%を超えると成膜性に悪影響を及ぼし、脆くなりすぎる。

【0029】また本発明の水系美爪料中のポリマーエマルジョン(a)と(b)との合計含有量は固形分換算で1~80重量%である。合計含有量が1重量%未満であると良

好な皮膜物性が得られず、80重量%を越えると美爪料の粘度が高くなりすぎ爪への塗膜が困難となる。

【0030】また、本発明においては、ポリマーエマルジョンに、更に成膜助剤を添加してもよい。本発明に用いられる成膜助剤の具体例としては、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；エチルカルビトール、ジメチルカルビトール、ジエチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジブチルカルビトール等のカルビトール類；エチレンカーボネット、プロピレンカーボネット等のカーボネット類；セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のアセテート類；ヘキサンール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等のアルコール類；ヘキシレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール類などが挙げられる。

【0031】成膜助剤の添加量は、重合安定性、貯蔵安定性及び塗膜の耐水性、耐久性などの点で、ポリマーエマルジョンを構成する単量体 100重量部に対し 1~50重量部が好ましく、5~30重量部がさらに好ましい。

【0032】本発明の美爪料には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記成分の他に美爪料成分として一般に使用されている成分、例えば油分、保湿剤、紫外線吸収剤、キレート剤、pH調整剤、防腐剤、増粘剤、染料、顔料、香料等を適宜配合することができる。

【0033】ここで顔料としては、R-221、R-226、B-404、Y-401等の有機顔料；及び二酸化チタン、褐色酸化鉄、ベンガラ、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス等の無機顔料を使用することができる。これらの顔料の分散剤としては、石けん、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、セチル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンセチルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンセチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンステアリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ラウロイルサルコシンナトリウム、大豆リン脂質等のアノイオン界面活性剤；塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、

塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、臭化アルキルイソキノリニウム、臭化ドミフェン等のカチオン界面活性剤； $\beta$ -ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等の両イオン性界面活性剤；自己乳化型モノステアリン酸グリセリン、親油型モノステアリン酸グリセリン、親油型モノオレイン酸グリセライド、モノステアリン酸エチレングリコール、モノステアリン酸プロピレングリコール、ジオレイン酸プロピレングリコール、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、ショ糖脂肪酸エステル、ウンデシレン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビット、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20EO)、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20EO)、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(6EO)、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20EO)、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20EO)、トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20EO)、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリオキシエチレンソルビットミツロウ、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン等のノニオン界面活性剤等が挙げられる。

【0034】さらに増粘剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カチオン化グーガム、カチオン化セルロース等の有機系増粘剤や、無機系のペントナイト系増粘剤、モンモリロナイト、ソーユナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト等の増粘剤、ベーマイト等の含水酸化物等が使用できる。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明の美爪料は、良好な成膜性、密着性を有しながら、塗膜の物性制御が容易にでき、水系美

爪料として優れた性能を発揮できる。

#### 【0036】

【実施例】以下、合成例および実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下において「部」、「%」はそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

#### 【0037】合成例1(ポリマーエマルジョンa-1の合成)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に水150部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム(エマール20C(花王(株)製)0.5部、過硫酸アンモニウム(APS)0.5部、メタクリル酸メチル70部、アクリル酸n-ブチル10部、スチレン15部、アクリル酸5部、フタル酸ジブチル30部、n-ドデシルメルカプタン5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70°Cまで昇温し、3時間かけて重合を行った。3時間同じ温度で熟成後、若干の凝集物を除き、固体分47%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のガラス転移温度( $T_g$ )はDSCを用いた測定により79°Cであり、また共重合体の重量平均分子量( $M_w$ )はGPCを用いた測定(ポリスチレン標準)により、18000であった。

【0038】上記エマルジョン固体分換算で100部にエチルカルビトール30部を加え、ホモディスパーを用いて30分間攪拌し、ポリマーエマルジョンa-1(固体分38%)を得た。このポリマーエマルジョンの最低造膜温度(MFT)を下記方法により測定した結果、20°Cであった。

【0039】<最低造膜温度(MFT)の測定法>最低造膜温度測定装置(高林理化(株)製)を用い、低温側約-10°C、高温側約80°Cに設定し、試料台にアプリケーターで100 $\mu$ mの厚さにサンプルを塗布し乾燥後、塗膜のひび割れる最低温度を算出する。

#### 【0040】合成例2(ポリマーエマルジョンa-2~a-4の合成)

表1に示す単量体、重合開始剤、乳化剤、可塑剤、連鎖移動剤を用いる以外は合成例1と同様の方法で固体分47%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のガラス転移温度( $T_g$ )及び重量平均分子量( $M_w$ )を合成例1と同様に測定した結果を表1に示す。

【0041】得られたエマルジョン固体分換算で100部に、表1に示す成膜助剤を加えるか又は加えずに、ホモディスパーを用いて30分間攪拌し、ポリマーエマルジョンa-2~a-4(固体分38%)を得た。これらのポリマーエマルジョンの最低造膜温度(MFT)を合成例1と同様に測定した結果を表1に示す。

#### 【0042】合成例3(ポリマーエマルジョンb-1の合成)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に水150部、エマール20C 0.5部、APS 0.5部、メタクリル酸メチル70部、スチレン25部、アクリル酸5部、n-ドデシルメルカプタン0.5部、フタル酸ジブチル5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70°Cまで昇温し、3時間かけて重合を行った。3時間同じ温度で熟成後、若干の凝集物を除き、ポリマーエマルジョンb-1（固体分48%）を得た。得られたエマルジョン中の共重合体のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）及び最低造膜温度（MFT）を合成例1と同様に測定したところ、T<sub>g</sub>は104°C、M<sub>w</sub>は120000、MFTは50°C以上であった。

【0043】合成例4（ポリマーエマルジョンb-2の合成）

合成1で用いた反応容器にメチルエチルケトン70部、LPO（ラウリルバーオキサイド）1部、メタクリル酸ベニジル85部、アクリル酸15部、n-オクチルメルカプタン1部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70°Cまで昇温し、3時間かけて重合を行った。3時間同じ温度で熟成後、固体分60%

のポリマー溶液を得た。上記ポリマー溶液固形分換算で20部にトルエン100部、25%アンモニア水5部、ラウリル硫酸ナトリウム（エマール0（花王（株）製））0.12部、水200部を加え、ホモジナイザーで乳化し、溶媒除去および濃縮し、ポリマーエマルジョンb-2（固形分40%）を得た。得られたエマルジョン中の共重合体のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）及び最低造膜温度（MFT）を合成例1と同様に測定したところ、T<sub>g</sub>は61°C、M<sub>w</sub>は50000、MFTは50°C以上であった。

【0044】合成例5（ポリマーエマルジョンb-3の合成）

表1に示す单量体、重合開始剤、乳化剤、架橋剤を用いる以外は合成例3と同様の方法で固形分48%の架橋ポリマーエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の架橋ポリマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）及び最低造膜温度（MFT）を合成例1と同様に測定した結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

単量体成分配	シリカ-エラストマー/8-1	シリカ-エラストマー/8-2	シリカ-エラストマー/8-3	シリカ-エラストマー/8-4	シリカ-エラストマー/8-5	シリカ-エラストマー/8-6	シリカ-エラストマー/8-7	シリカ-エラストマー/8-8	シリカ-エラストマー/8-9
	MMA	70					70		b-3
EMA		65			55				
BenMA			90						
St	15					25			80
2-EHA		25			35				
n-BA	10								
AA	5			10			5	15	
MAA		5				5			
HEMA		5				5			
開始剤*2 (部)	APS 0.5	KPS 0.5	APS 0.5	KPS 0.5	APS 0.5	KPS 0.5	LPO 1.0	APS 0.5	
乳化剤 (部)	17-4200:0.5	17-40:0.2	17-40:1	17-40:0.2	17-4200:0.5	17-40:1	17-40:1	17-40:5	
可塑剤 (部)	744674430	セバシ酸ジイソ10	アセト酸ジイソ10	アセト酸ジイソ20	なし	アセト酸ジイソ5	なし	なし	
連鎖移動剤 (部)	オキシムカブタノン5	オキシムカブタノン1	オキシムカブタノン0.5	オキシムカブタノン1	オキシムカブタノン0.5	オキシムカブタノン1	なし	なし	
架橋剤 (部)	なし								
Tg (°C)	79	27	59	18	104	61	51		
Mw	18000	52000	96000	60000	120000	50000	架橋剤7-		
成膜助剤 (部)	17-4674-30	アセト酸ジイソ5	アセト酸ジイソ20	なし	なし	なし	なし	なし	
MFT (°C)	20	5≥	5≥	15	50≤	50≤	50≤	50≤	

## 【0046】注)

\*1 単量体は以下の略号で示した。

## 【0047】

MMA:メタクリル酸メチル

EMA:メタクリル酸エチル

BenMA:メタクリル酸ベンジル

St:スチレン

2-EHA:アクリル酸2-エチルヘキシル

n-BA:アクリル酸n-ブチル

AA:アクリル酸

MAA:メタクリル酸

HEMA:メタクリル酸ヒドロキシエチル

\*2 開始剤は以下の略号で示した。

## 【0048】

APS:過硫酸アンモニウム

KPS:過硫酸カリウム

LPO:ラウリルパーオキサイド

実施例1～4および比較例1～3；合成例1～5で得ら

れたポリマーエマルジョン(a-1～a-4、b-1～b-3)を用い、下記の製造方法により、表2に示す組成の水系美爪料を製造し、得られた水系美爪料の密着性、剥離状態、皮膜の硬さ、光沢をそれぞれ下記評価方法により評価した。結果を表2に示す。

【0049】<美爪料の製造方法>イオン交換水に顔料を分散させた後、ポリマーエマルジョンの攪拌混合品、次いでその他の成分を添加し、均一に攪拌混合し、最後に脱気して水系美爪料を製造した。

【0050】<評価方法>比較例1の美爪料を基準サンプル(すべて△；普通)とし、以下官能評価にて下記の評価を行った。

【0051】密着性；試料を爪にネイルエナメル筆にて塗布し、1晩乾燥させ、爪で剥離し、その剥がしにくさ(密着性)を、下記基準で評価した。

◎；極めて良好、○；良好、△；普通、×；不良

剥離状態；試料を爪にネイルエナメル筆にて塗布し、1晩乾燥させ、爪で剥離し、その剥離状態の観察を行い、下記基準で評価した。剥離状態は剥離時に一度に大きく剥がれず、細かく剥がれるものを良好とする。

◎；極めて良好、○；良好、△；普通、×；不良

皮膜の硬さ；試料を爪にネイルエナメル筆にて塗布し、1晩乾燥させ、爪で剥離し、そのときの皮膜の硬さを、下記基準で評価した。

◎；極めて良好(硬い)、○；良好(硬い)、△；普通、×；不良(柔らかい)

光沢；試料を爪にネイルエナメル筆にて塗布し、1晩乾燥させ、皮膜の表面の光沢を目視観察し、下記基準で評価した。

◎；極めて良好、○；良好、△；普通、×；不良

【0052】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	
美 爪 料 組 成	ポリマーエマルジョンa-1	82.3				86.6	86.2	43.7
	ポリマーエマルジョンa-2		60.6					
	ポリマーエマルジョンa-3			69.3				
	ポリマーエマルジョンa-4				69.3			
重 量 %	ポリマーエマルジョンb-1	4.3	26.0				0.4	42.9
	ポリマーエマルジョンb-2			17.3				
	ポリマーエマルジョンb-3				17.3			
	顔料(赤色顔料R-226)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
評 価 結 果	メチルセルロース	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	イオン交換水	適量						
	香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評 価 結 果	シリコーン系消泡剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	密着性	○	○	◎	△～○	△	△	×
	剥離状態	△～○	◎	◎	○	△	△	×
	硬さ	△～○	◎	◎	○	△	△	×
評 価 結 果	光沢	○	○	◎	○	△	△	×

フロントページの続き

(72)発明者 菅原 享

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会  
社研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**